

AN 1998:816252 CAPLUS

DN 130:88229

TI Optical recording disk with improved durability

IN Kobayashi, Isao; Onda, Tomohiko

PA Kao Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DF Patent

LA Japanese

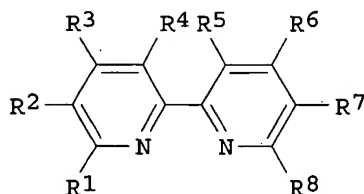
IC ICM B41M005-26

ICS G11B007-24

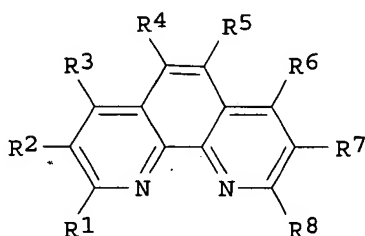
CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10337957	A2	19981222	JP 1997-152583	19970610
	JP 2985067	B2	19991129		
PRAI	JP 1997-152583		19970610		
OS	MARPAT 130:88229				
GI					



I



II

AB The optical recording disk comprises a substrate, an org. dye recording layer, an optical reflection Ag (alloy) layer, and a protective layer, wherein the optical reflection layer is surface treated with a dipyridyl compd. I (R1-8 = H, halo, OH, alkoxy, amino, NO2, mercapto, sulfonic, acyl, aldehyde, carboxyl, hydrocarbyl, alkylthio, aryl, aryloxy, arylthio, acyloxy, ester, thioester, thiocarboxylic, -NHR, NRR'; R, R' = alkyl) or a phenanthroline compd. II (R1-8 = H, halo, OH, alkoxy, amino, NO2, mercapto, sulfonic, acyl, aldehyde, carboxyl, hydrocarbyl, alkylthio, aryl, aryloxy, arylthio, acyloxy, ester, thioester, thiocarboxylic, -NHR, NRR'; R, R' = alkyl).

ST optical recording disk reflection layer dipyridyl phenanthroline surface treatment

IT Optical disks

Optical recording materials

(optical recording material with improved durability)

IT 66-71-7, 1,10-Phenanthroline 366-18-7, 2,2'-Dipyridyl

3248-05-3, 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthroline

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(optical reflection layer of optical recording material surface-treated with)

IT 7440-22-4, Silver, processes 218451-93-5

RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)

(optical reflection layer of optical recording material with improved durability)

WEST

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Dec 22, 1998

PUB-NO: JP410337957A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10337957 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: December 22, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KOBAYASHI, ISAO

ONDA, TOMOHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAO CORP

APPL-NO: JP09152583

APPL-DATE: June 10, 1997

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; G11 B 7/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance reliability and durability by forming a light reflective silver or silver alloy layer on a substrate and treating the side opposite to the substrate with a dipyridyl based compound shown by a specified formula thereby enhancing chemical stability of silver or silver alloy.

SOLUTION: The optical recording medium comprises an organic coloring matter recording layer 2, a light reflective layer 3 and a protective layer 4 formed sequentially on a substrate 1. The light reflective layer 3 of silver or silver alloy is applied, on the surface thereof, with a dipyridyl based compound shown by a formula [where, R1-R8 represents any one of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, an amino group, a nitro group, a mercapto group, a cyano group, a sulfonic acid group, an acyl group, an aldehyde group, a carboxyl group, a hydrocarbon group, an alkylthio group, an aryl group, an aryloxy group, an arylthio group, an acyloxy group, an ester group, a thioester group, a thiocarboxyl acid group, -NHR, -NRR' (R, R' is alkyl group)].

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10337957 A**

(43) Date of publication of application: 22 . 12 . 98

(51) Int. Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24(21) Application number: **09152583**(71) Applicant: **KAO CORP**

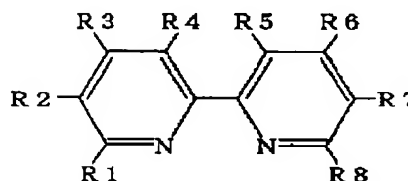
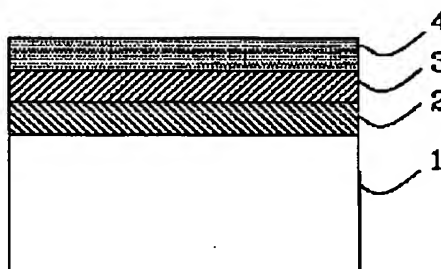
(22) Date of filing: 10 . 06 . 97

(72) Inventor: **KOBAYASHI ISAO**
ONDA TOMOHIKO(54) **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance reliability and durability by forming a light reflective silver or silver alloy layer on a substrate and treating the side opposite to the substrate with a dipyridyl based compound shown by a specified formula thereby enhancing chemical stability of silver or silver alloy.

SOLUTION: The optical recording medium comprises an organic coloring matter recording layer 2, a light reflective layer 3 and a protective layer 4 formed sequentially on a substrate 1. The light reflective layer 3 of silver or silver alloy is applied, on the surface thereof, with a dipyridyl based compound shown by a formula [where, R1-R8 represents any one of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, an amino group, a nitro group, a mercapto group, a cyano group, a sulfonic acid group, an acyl group, an aldehyde group, a carboxyl group, a hydrocarbon group, an alkylthio group, an aryl group, an aryloxy group, an arylthio group, an acyloxy group, an ester group, a thioester group, a thiocarboxyl acid group, -NHR, -NRR' (R, R' is alkyl group)].



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-337957

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 1 6

F I

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/24

Y

5 1 6

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-152583

(22) 出願日 平成9年(1997)6月10日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 小林 功

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 恩田 智彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 笹島 富二雄

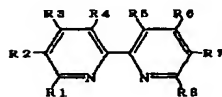
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層の耐久性を向上する。

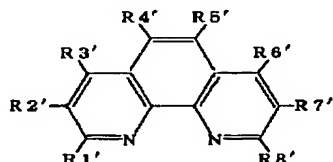
【解決手段】 基板 1 上に、有機色素記録層 2 と銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層 3 とを順次積層した後、光反射層 3 の表面を、一般式

【化 1】

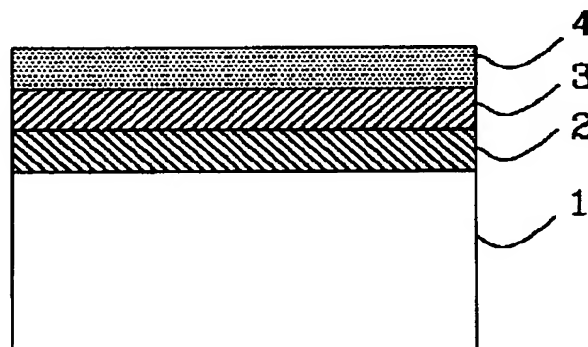


で示されるジピリジル系化合物、あるいは、一般式

【化 2】



で示されるフェナントロリン系化合物で処理し、さらにその上に保護層 4 を形成して光記録媒体を構成する。



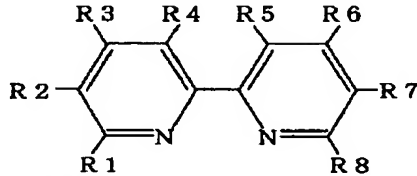
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、

該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、
一般式

【化1】



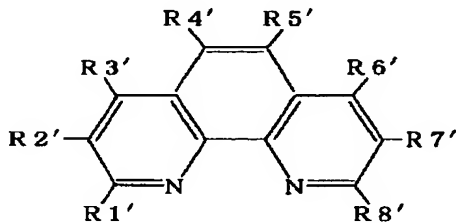
〔R1～R8は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、-NHR、-NRR'（R、R'はアルキル基）のいずれかを表す〕で示されるジピリジル系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、

を含んで構成されることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】基板と、

該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、
一般式

【化2】



〔R1'～R8'は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、-NHR、-NRR'（R、R'はアルキル基）のいずれかを表す〕で示されるフェナントロリン系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、

を含んで構成されることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設けたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、特に、銀または銀を主成分とする合金の光反射層を

2

有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光記録媒体である光ディスクの光反射層には、金あるいはアルミニウム合金が広く用いられている。金は反射率が高く、しかも化学的に安定であるため、主に有機色素を記録層に有する追記型光ディスク（CD-R等）に利用されている。ただし、金は高価であり、製造コストを削減するためにはより安価な材料が必要とされる。

10 【0003】一方、アルミニウム合金は、安価で、比較的高い反射率を有し、化学的にも比較的安定なため、再生専用の光ディスク（CD-ROM、DVD-ROM等）や、書換え型光ディスク（CD-RW、DVD-RAM、MO等）に用いられている。しかし、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層では、有機色素記録層における光ビームの減衰を補えるに十分な高い反射率が要求されるため、反射率が金ほど高くないアルミニウム合金を用いるまでには至っていない。

20 【0004】金やアルミニウム合金以外の光反射層材料としては、金と同程度あるいはそれ以上の反射率を有する銀が考えられる（特開昭57-212638号公報等参照）。しかも、銀は金よりもはるかに安価であるため、高い反射率と経済性との両面を満足し、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層にも適用し得るものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銀は化学的にはそれほど安定ではなく、それを光記録媒体の光反射層として利用した場合、光記録媒体の信頼性に問題が生じるおそれがある。特に、その光記録媒体を長期間保存した際にエラー発生率が増加するといった問題が生じ易い。

30 【0006】銀の化学的安定性を向上させる方法としては、銀に他の金属元素を添加し、銀合金を形成する方法が提案されている（例えば、特開昭61-134945号公報、特開平3-122845号公報等参照）。本発明者も、それらの合金を用いて光ディスクを作製し、その耐環境試験を行なったが、十分な性能は得られなかった。また、銀を合金化すると反射率が低下し、光記録媒体の性能上好ましくないという問題点があった。

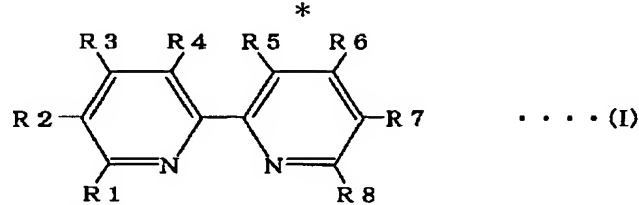
40 【0007】また、特開平6-231488号公報、特開平7-105572号公報では、銀で形成した光反射層の表面をトリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール系化合物などで処理することにより耐食性が向上し、高い信頼性をもつ光ディスクが得られることが開示されている。本発明者も、銀の光反射層をこれらの化合物によって処理した光記録媒体を作製し、耐環境試験を行なったが、処理を施さないものに比べて信頼性・耐久性は向上していたものの、いまだ十分なものではなかった。

50 【0008】本発明はこのような従来の問題点に鑑み、

3

金よりも反射率が高く、かつ安価な、銀あるいは銀を主成分とする合金を光反射層に有する光記録媒体において、銀あるいは銀合金の化学的安定性を向上させ、信頼性および耐久性の優れた光記録媒体を提供することを目的とする。

【0009】



【0011】で示されるジピリジル系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、を含んで構成する。すなわち、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層の表面に、ジピリジル系化合物を付着させたものとする。ここで、R1～R8は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリー※20

*【課題を解決するための手段】このため、請求項1に係る発明では、光記録媒体を、基板と、該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、一般式(I)

【0010】

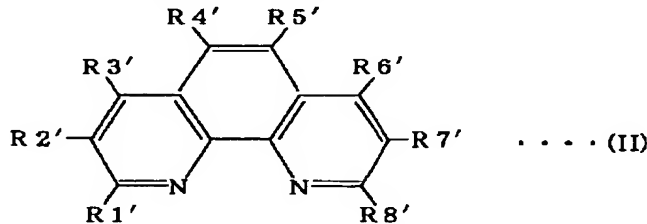
【化3】

※ルオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、-NHR、-NRR' (R、R' はアルキル基) のいずれかを表すものとする。

【0012】同様に、請求項2に係る発明では、光記録媒体を、基板と、該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、一般式(II)

【0013】

【化4】



【0014】で示されるフェナントロリン系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、を含んで構成する。ここで、R1'～R8'は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、-NHR、-NRR' (R、R' はアルキル基) のいずれかを表すものとする。-NHRおよび-NRR' のアルキル基の長さについては特に限定しないが、通常は炭素数1～20のアルキル基が好ましく用いられる。

【0015】一般式(I)および一般式(II)で示されるいずれの化合物も、水和物の形態で用いることもできる。このような構成とすることにより、光反射層を形成する銀または銀を主成分とする合金の、化学的安定性を向上させる。本発明の光記録媒体は、再生専用型、書換え型、追記型のいずれのタイプの光記録媒体にも適用できるが、請求項3に係る発明のように、前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設け、高反射率と経済性とを強く要求される追記型の光記録媒体として用いた場合に最も効果的である。この場合、光反射層の上に、保

護層、接着層、第2基板などの層を順次積層した構成としてもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の光記録媒体の一実施形態である追記型光ディスクの構造を示す断面図である。基板1の上に、有機色素記録層2、光反射層3、および保護層4が順次積層してある。

【0017】基板1は、記録用光ビームおよび再生用光ビームに対して透明な材質、例えば樹脂やガラスなどから構成するのが好ましく、特に、取り扱いが容易で安価であることから、樹脂が好ましい。樹脂としては具体的には例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂等を用いることができる。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、その厚さは、通常0.5～3mm程度、直径は40～360mm程度である。基板の表面には、情報を記録したプリピットあるいはトラッキング用やアドレス用のためにグルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0018】有機色素記録層2を形成する色素薄膜の色素としては、光、例えばレーザのエネルギーを吸収して光学的性質が変化するものであれば、特に制限されない。

具体的には、有機色素であるシアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノ系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間CTコンプレックス系色素等が好ましく用いられる。また、これらの色素は単独であるいは併用して用いることができる。また、色素薄膜には、酸化防止剤、バインダー等を添加することができる。

【0019】有機色素記録層2の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明な基板1上にスピコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。有機色素記録層2の色素薄膜の膜厚は、レーザ等の記録するために用いられる光のエネルギーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、反射層4の光学物性および色素薄膜の材質等に応じて適宜選択され、通常、120～150nmの範囲である。

【0020】光反射層3は、銀あるいは銀を主成分とする合金で形成される。銀と混合して銀合金を形成する元素としては、特に限定されないが、例えばAl、Au、Cu、Cr、Ni、Pt、Sn、In、Pd、Ti、Fe、Ta、W、Znなどがあげられる。合金中の銀の組成比率も特に限定はされないが、光反射層で高い反射率を得るためには、50原子%以上が好ましく、特に80原子%以上がさらに好ましい。光反射層3の厚さは、通常10～200nmに設定される。これより薄いと高い反射率は得*

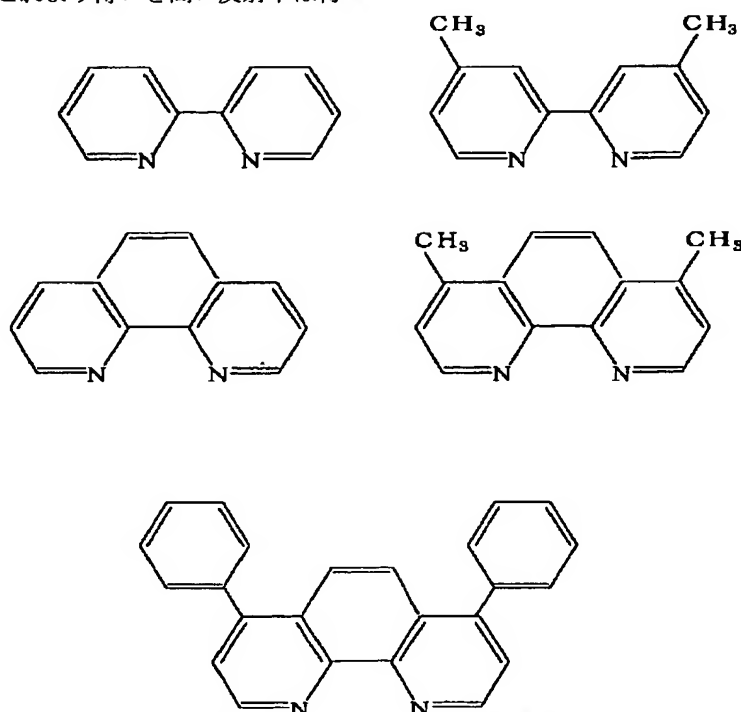
*られず、またこれより厚くても顕著な効果が現れない。

【0021】光反射層3の形成方法は特に限定されないが、均質な膜を容易に形成でき、大量生産も容易である、スパッタリング法や真空蒸着法等の気相成長法を用いるのが好ましい。本発明では、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層3を形成後、この光反射層3の基板1側とは反対側の表面を、上述した一般式(I)で示されるジピリジル系化合物、または一般式(II)で示されるフェナントロリン系化合物で処理する。一般に、R1～R8（またはR1'～R8'）は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、-NHR、-NR R'（R、R'はアルキル基）のいずれかでよいが、銀への吸着性向のため、R1およびR8（またはR1'およびR8'）は水素原子であることが好ましい。また、R2～R7（またはR2'～R7'）の中で隣接するRは、縮合環を形成していてもよい。合成の容易さ、並びに、コスト面からR2～R7（またはR2'～R7'）は、水素原子、メチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0022】具体的には、以下のような構造の化合物があげられる。

【0023】

【化5】



【0024】また、これらの化合物は水和物でもよい。

前記化合物による光反射層3の表面処理は、前記化合物

を適当な溶媒に溶解させ処理液とし、光反射膜上に処理液を塗布した後、乾燥させて行なう。塗布の方法としては特に限定されないが、スピンコートあるいはディップコートが好ましく用いられる。

【0025】処理液用の溶媒としては特に限定されないが、前記化合物の溶解度や取り扱いの容易さからアルコール系、あるいは、エーテル系溶媒が好ましく、例えばエタノール、ジエチルエーテルなどがあげられる。溶媒中の化合物の濃度は、通常0.0001～5.0重量%が好ましく、さらには、0.001～0.1重量%が好ましい。これより低濃度だと、化合物による光反射層3の処理効果が十分ではなく、逆にこれより高濃度にしても効果の顕著な向上は見られない。

【0026】溶媒の乾燥（揮発）は、室温でのスピン乾燥法で行なうことができる。必要に応じて、雰囲気加熱、除湿によって乾燥を促進させることができる。このような処理を施すことにより、銀または銀合金からなる光反射層3の表面に、一般式(I)で示されるジピリジル系化合物、または一般式(II)で示されるフェナントロリン系化合物が付着した状態となり、光反射層3の化学的安定性が格段に向上する。

【0027】保護層4は、光反射層3を上述の方法で表面処理した後、耐摩擦性や耐食性を向上させるために、単層または複数層設けられる。この保護層4は種々の有機系あるいは無機フィラーを混合した有機系物質から構成されることが好ましく、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、合計で0.1～100 μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ロールコートなど、通常の方法により形成することができる。

【0028】上述した構成の追記型光ディスクでは、基板1側から記録用光ビームを照射することにより、有機色素記録層2の光学的性質を変化させて情報信号を記録する。一方、再生時には、記録用光ビームよりも弱く、有機色素記録層2の光学的性質が変化しない程度の再生用光ビームを基板1側から照射し、その反射光に基づいて、記録された情報信号を読み出す。この反射光は、有機色素記録層2で減衰するが、銀または銀合金を用いた光反射層3は、金と同程度の反射率を有し、実用上問題のない強度の反射光を得ることができる。

【0029】さらに、光反射層3には上述した表面処理を施してあるため、従来、銀または銀を主成分とする合金を用いた光反射層の欠点とされていた信頼性・耐久性が改善され、金を光反射層に用いた光ディスクと同等の信頼性・耐久性を示す。これにより、例えば、光ディスクを高温高湿度下で長期間保存した場合でも、エラー発生率が著しく大きくなるようなことはない。

【0030】尚、本発明は上述した追記型光記録媒体の他、再生専用型、書換え型等の各種光記録媒体に適用可

能である。再生専用型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に、保護層、接着層、第2基板などを有するものが考えられ、書換え型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に誘電体層、相変化型記録層、保護層、接着層、第2基板などの層を有するものが考えられる。また、磁気を利用した書換え型光記録媒体（光磁気ディスク等）の場合には、上述した基板と光反射層との他に、干渉層、再生層、非磁性中間層、磁性記録層、磁性書込み層、保護層などの層を有するものが考えられる。

【0031】〔実施例〕以下に本発明の効果を具体的に示すために、実施例をあけて説明する。

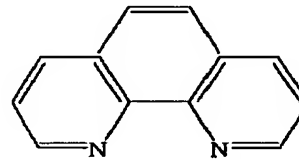
（実施例1）サンプルとして、直径120mm、板厚1.2mmの、螺旋状の案内溝を有するポリカーボネート基板を用い、シアニン系有機色素を有機色素記録層に、銀を光反射層に有する追記型光ディスクを作製した。

【0032】先ず、シアニン色素を有機溶媒に溶解し、フィルターで濾過して不純物を取り除いた後、スピンコーター（エイブル社製）により基板上に塗布して有機色素記録層を形成した。続いて、オープンで加熱処理を行い、溶媒を完全に除去した後、DCマグネトロンスパッタ装置により、膜厚100nmの銀の光反射層を成膜した。

【0033】次に、下記構造式

【0034】

【化6】



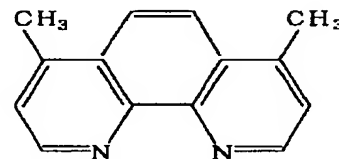
【0035】で表される1,10-フェナントロリンの1水和物をエタノールに溶解させ、0.01重量%の濃度の溶液を作製し、スピンコート法により銀の光反射膜上に塗布した。その後、10秒間スピン乾燥を行なった。そして、表面処理を施した銀の光反射膜上に、紫外線硬化型樹脂をスピンコート法で塗布し、紫外線照射によって硬化させ保護層を形成した。保護層の硬化後の膜厚は5 μmであった。

【0036】（実施例2）光反射層を、銀・チタン合金（チタン10原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

（実施例3）光反射層の表面処理に用いた化合物を下記構造式

【0037】

【化7】

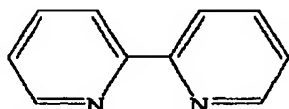


【0038】で表される4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリンにした以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

(実施例4) 光反射層の表面処理に用いた化合物を下記構造式

【0039】

【化8】



【0040】で表される2,2'-ジピリジルにした以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

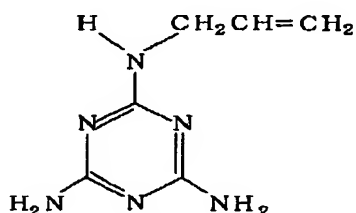
(実施例5) 基板として、あらかじめ74分間のデータに対応するビット(凹凸)が形成されているポリカーボネート基板を用い、有機色素記録層を設けない以外は、実施例1と同様にして再生専用光ディスク(CD-ROM)を作製した。

【0041】(比較例1) 光反射層の表面処理を施さなかった以外は、実施例2と同様にしてサンプルを作製した。

(比較例2) 光反射層の表面処理に用いた化合物を下記構造式

【0042】

【化9】



*【0043】で表されるトリアジンアミン系化合物にし、溶媒として水を用い、0.02重量%の溶液を作製し、スピンコート法により光反射層表面の処理を行なった以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

(比較例3) 光反射層の表面処理を施さなかった以外は、実施例5と同様にしてサンプルを作製した。

【0044】(参考例1) 光反射層を金で形成した以外は、比較例1と同様にしてサンプルを作製した。以上のようにして得られた実施例5、比較例3以外の各サンプルに、データの記録を行なった。CDライティングソフトウェアにより、ホストコンピュータからデータを送信・変換し、CDレコーダー(SONY製 CDW-900E)により74分間のEFM信号の記録を行なった。なお、CDレコーダーの記録用ピックアップに用いられている半導体レーザの波長は780nm、光学レンズの開口度NAは0.50である。

【0045】次に、全てのサンプルについてブロックエラーレートの最大値をCD用信号評価機にて測定した。CD用信号評価機の読取り用ピックアップに用いられている半導体レーザの波長は780nm、光学レンズの開口度NAは0.45である。まず、初期のブロックエラーレートの最大値を測定し、その後、各サンプルを高温高湿度(80℃、85%RH)の条件下に1000時間放置し、さらに通常環境下に一昼夜放置した後、再度、ブロックエラーレートの最大値の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

	反射膜	表面処理剤	最大ブロックエラーレート(C/S)	
			試験前	試験後
実施例1	銀	1,10-フェナントロリン	25	28
実施例2	銀・チタン合金(9:1)	1,10-フェナントロリン	20	21
実施例3	銀	4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリン	32	38
実施例4	銀	2,2'-ジピリジル	22	27
実施例5	銀	1,10-フェナントロリン	21	25
比較例1	銀	なし	21	264
比較例2	銀	トリアジンアミン系化合物	28	105
比較例3	銀	なし	26	248
参考例1	金	なし	24	28

【0047】実施例1～実施例5の本発明のサンプルで

は、高温高湿試験の前後において、ブロックエラーレー

トの最大値はほとんど変化していない。これは、参考例1の、金で形成された反射層を有するサンプルと同等の結果である。これに対し、銀の光反射層に表面処理を施さなかった比較例1および比較例3では、高温高湿試験後のブロックエラーレートの最大値は、試験前の10倍程度になっている。

【0048】また、本発明とは異なる化合物で銀の光反射層に表面処理を行なった比較例2では、比較例1や比較例3に比べれば小さいものの、やはり高温高湿試験後のブロックエラーレートの最大値が4倍程度に増加した。以上の結果より、本発明の光記録媒体は、高い反射率と耐久性とを兼ね備えたものであることが明らかになった。

【0049】

【発明の効果】 上述した請求項1および請求項2に係る発明によれば、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層の化学的安定性が向上し、高い反射率と優れた*

*信頼性および耐久性を有する光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【0050】また、請求項3に係る発明によれば、有機色素記録層による光ビームの減衰を補うのに十分な高い反射率と、優れた信頼性および耐久性とを有する銀または銀を主成分とする合金の光反射層が得られ、高性能の追記型の光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

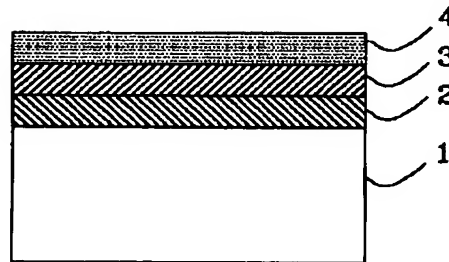
【図面の簡単な説明】

10 【図1】 本発明の一実施形態である追記型光ディスクの層構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機色素記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

【図1】



*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely..
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the optical recording medium which has the light reflex layer of the alloy which makes silver or silver a principal component about an optical recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, gold or the aluminium alloy is widely used for the light reflex layer of the optical disk which is an optical recording medium. Gold is used for the write once optical disks (CD-R etc.) to which a reflection factor mainly has an organic coloring matter in a record layer high moreover since it is chemically stable. However, gold is expensive, and a cheaper material is needed in order to cut down a manufacturing cost.

[0003] On the other hand, an aluminium alloy has a cheap and comparatively high reflection factor, and, also chemically, is comparatively used for eye a stable hatchet, the optical disks only for reproduction (CD-ROM, DVD-ROM, etc.), and rewritten type optical disks (CD-RW, DVD-RAM, MO, etc.). However, since high reflection factor sufficient in the light reflex layer of CD-R which is a write once optical disk for attenuation of the light beam in an organic-coloring-matter record layer to be suppliable is required, by the time a reflection factor uses the aluminium alloy which is not so high as gold, it will not have resulted.

[0004] As light reflex layer material other than gold or an aluminium alloy, of the same grade as gold or the silver which has a reflection factor beyond it can be considered (references, such as JP,57-212638,A). And since silver is far cheaper than gold, it satisfies both sides of a high reflection factor and high economical efficiency, and can apply them also to the light reflex layer of CD-R which is a write once optical disk.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, silver is not so stable chemically, and when it is used as a light reflex layer of an optical recording medium, a possibility that a problem may arise is in the reliability of an optical recording medium. When the optical recording medium is saved especially for a long period of time, it is easy to produce the problem that an error incidence rate increases.

[0006] As a method of raising silver chemical stability, other metallic elements are added to silver, and the method of forming a silver alloy is proposed (for example, references, such as JP,61-134945,A and JP,3-122845,A). Sufficient performance was not obtained, although this invention person also produced the optical disk using those alloys and performed the environmental test-proof. Moreover, when silver was alloyed, the reflection factor fell, and there was a trouble of not being desirable on the performance of an optical recording medium.

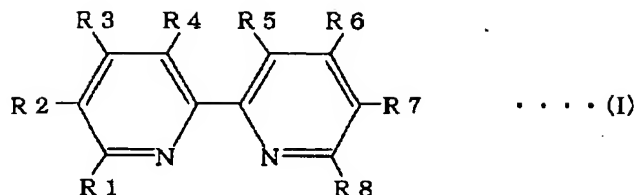
[0007] Moreover, in JP,6-231488,A and JP,7-105572,A, by processing the front face of the light reflex layer formed with silver with a triazine thiol system compound, a triazine amine system compound, a mercapto benzimidazole system compound, etc., corrosion resistance improves and it is indicated that an optical disk with high reliability is obtained. Although this invention person also produced the optical recording medium which processed the silver light reflex layer with these compounds, and performed the environmental test-proof, and reliability and endurance were improving compared with what does not process, it was not yet enough.

[0008] this invention aims at offering the optical recording medium which raised the chemical stability of silver or a silver alloy in the optical recording medium which has the alloy which makes a principal component cheap silver or cheap silver with a high and reflection factor in a light reflex layer, and was excellent in reliability and endurance rather than gold in view of such a conventional trouble.

[0009]

[Means for Solving the Problem] For this reason, in invention concerning a claim 1, the laminating of the optical recording medium is carried out on a substrate and this substrate, and the aforementioned substrate side is the front face of an opposite side (General formula I) [0010]

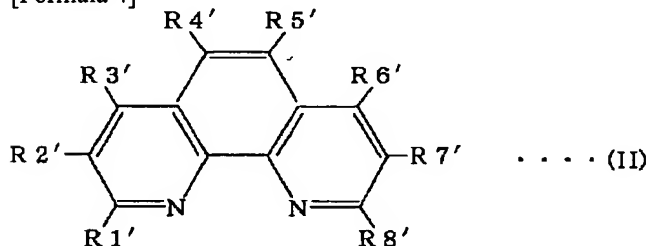
[Formula 3]



[0011] The silver or silver out of which it came and which was processed with the dipyriddy system compound shown is constituted including the light reflex layer which consists of an alloy made into a principal component. That is, the dipyriddy system compound was made to adhere to the front face of the light reflex layer which consists of an alloy which makes silver or silver a principal component. Here, R1-R8 shall express a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxyl group, the amino group, a nitro group, a sulfhydryl group, a cyano group, a sulfonic group, an acyl group, an aldehyde group, a carboxyl group, a hydrocarbon group, an alkyl thio machine, an aryl group, an aryloxy group, an aryl thio machine, an acyloxy machine, an ester machine, a thioester machine, a thiocarboxylic-acid machine, -NHR, or -NRR' (R and R' is an alkyl group), respectively.

[0012] Carrying out the laminating of the optical recording medium on a substrate and this substrate by invention concerning a claim 2 similarly, the aforementioned substrate side is the front face of an opposite side General formula (II) [0013]

[Formula 4]



[0014] The silver or silver out of which it came and which was processed with the phenanthroline system compound shown is constituted including the light reflex layer which consists of an alloy made into a principal component. Here, R1' - R8' shall express a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxyl group, the amino group, a nitro group, a sulfhydryl group, a cyano group, a sulfonic group, an acyl group, an aldehyde group, a carboxyl group, a hydrocarbon group, an alkyl thio machine, an aryl group, an aryloxy group, an aryl thio machine, an acyloxy machine, an ester machine, a thioester machine, a thiocarboxylic-acid machine, -NHR, or -NRR' (R and R' is an alkyl group), - Although not limited especially about the length of the alkyl group of NHR and -NRR', the alkyl group of carbon numbers 1-20 is usually used preferably.

[0015] General formula (I) And any compound shown by the general formula (II) can also be used with the gestalt of a hydrate. By considering as such composition, the chemical stability of the alloy which makes a principal component the silver or silver which forms a light reflex layer is raised. Although it is applicable to an only for [reproduction] type, a rewritten type, and any optical recording medium of an added-a postscript type type, the optical recording medium of this invention is the most effective when it usés as an added-a postscript type optical recording medium of which an organic-coloring-matter record layer is prepared between the aforementioned substrate and a light reflex layer, and a high reflection factor and economical efficiency are strongly required like invention concerning a claim 3. In this case, it is good on a light reflex layer also as composition which carried out the laminating of the layers, such as a protective layer, a glue line, and the 2nd substrate, one by one.

[0016]

[Embodiments of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing below. Drawing 1 is the cross section showing the structure of the write once optical disk which is 1 operation gestalt of the optical recording medium of this invention. On the substrate 1, the laminating of the organic-coloring-matter record layer 2, the light reflex layer 3, and the protective layer 4 has been carried out one by one.

[0017] Especially, it is desirable to constitute from the transparent quality of the material, for example, a resin, glass, etc. to the light beam for record and the light beam for reproduction, and the substrate 1 is easy handling, and since it is cheap, a resin is desirable [the substrate]. Polycarbonate resin, acrylic resin, an epoxy resin, ABS plastics, etc. can specifically as a resin be used. Although especially the configuration and size of a substrate are not limited, it is usually a disk-like, and usually, the thickness is about 0.5-3mm, and a diameter is 40-360mm. It is a grade. On the surface of a substrate, predetermined patterns, such as a groove, are prepared if needed a sake [the pulley pit or the object for tracking which recorded information or for the addresses].

[0018] If the energy of light, for example, laser, is absorbed and optical property changes as coloring matter of the coloring matter thin film which forms the organic-coloring-matter record layer 2, it will not be restricted especially. Specifically, the cyanine system coloring matter which is an organic coloring matter, squarylium system coloring matter, crocodile NIUMU system coloring matter, AZURENIUMU system coloring matter, triaryl amine system coloring matter, anthraquinone system coloring matter, metal-containing azo system coloring matter, dithiol metallic complex system coloring matter, India aniline metal complex system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, naphthalocyanine system coloring matter, CT complex system coloring matter between molecules, etc. are used preferably. moreover, these coloring matter is independent -- it is -- it can use together and use Moreover, an antioxidant, a binder, etc. can be added to a coloring matter thin film.

[0019] Although the method of dissolving an organic coloring matter in an organic solvent, and carrying out a spin coat on the transparent substrate 1 as the formation method of the organic-coloring-matter record layer 2 is used preferably, a vacuum deposition can also be used about the coloring matter which has sublimability like phthalocyanine system coloring matter. In consideration of record sensitivity, figure of merit, etc. to the luminous energy used in order to record [laser], it is suitably chosen according to the wavelength to be used, the optical physical properties of a reflecting layer 4, the quality of the material of a coloring matter thin film, etc., and the thickness of the coloring matter thin film of the organic-coloring-matter record layer 2 is usually 120-150nm. It is a range.

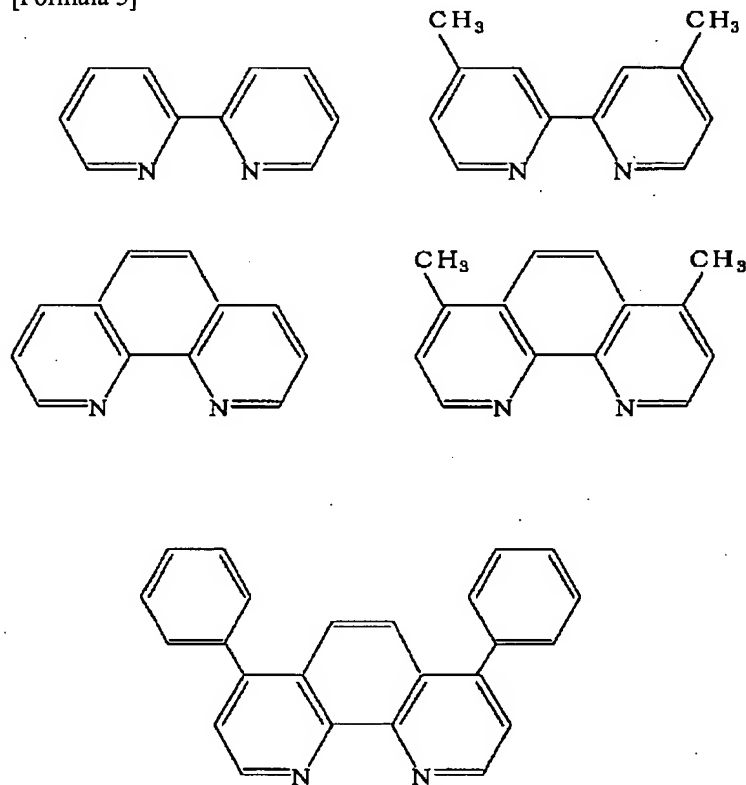
[0020] The light reflex layer 3 is formed with the alloy which makes silver or silver a principal component. although not limited especially as an element which is mixed with silver and forms a silver alloy -- aluminum, Au, Cu, Cr, nickel, Pt, Sn, In, Pd, Ti, Fe, Ta, W, and Zn etc. -- it is raised Although not carried out, in order to obtain a high reflection factor in a light reflex layer, more than 50 atom % of especially limitation is desirable, and more than 80 atom % of the composition ratio of the silver in an alloy is also still more desirable especially. The thickness of the light reflex layer 3 is usually set as ten to 200 nm. When thinner than this, even if a high reflection factor is not obtained and it is thicker than this, a remarkable effect does not show up.

[0021] Although especially the formation method of the light reflex layer 3 is not limited, it is desirable that can form a homogeneous film easily and mass production method also uses vapor growths, such as the easy sputtering method, an easy vacuum deposition method, etc. General formula which mentioned the front face of an opposite side above with the substrate 1 side of this light reflex layer 3 after forming the light reflex layer 3 which consists of an alloy which makes silver or silver a principal component in this invention (I) It processes with the dipyrindyl system compound shown or the phenanthroline system compound shown by the general formula (II). Generally R1-R8 (or R1'-R8') Respectively A hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxyl group, the amino group, A nitro group, a sulfhydryl group, a cyano group, a sulfonic group, an acyl group, an aldehyde group, A carboxyl group, a hydrocarbon group, an alkyl thio machine, an aryl group, an aryloxy group, Although it is good at an aryl thio machine, an acyloxy machine, an ester machine, a thioester machine, a thiocarboxylic-acid machine, -NHR, or -NRR' (R and R' is an alkyl group), as for R1 and R8 (or R1' and R8'), it is desirable that it is a hydrogen atom because of the adsorption disposition to silver. Moreover, R which adjoins in R2-R7 (or R2'-R7') may form the condensed ring. As for R2-R7 (or R2'-R7'), it is desirable from a composite ease and a composite cost side that they are a hydrogen atom, a methyl group, or a phenyl group.

[0022] Specifically, the compound of the following structures is raised.

[0023]

[Formula 5]



[0024] Moreover, a hydrate is sufficient as these compounds. It is made to dry and surface treatment of the light reflex layer 3 with the aforementioned compound is performed, after dissolving the aforementioned compound in a suitable solvent, considering as processing liquid and applying processing liquid on a light reflex film. Although not limited especially as the method of an application, a spin coat or a DIP coat is used preferably.

[0025] Although not limited especially as a solvent for processing liquid, the alcoholic system from the solubility of the

aforementioned compound or the ease of handling or an ether system solvent is desirable, for example, ethanol, diethylether, etc. are raised. The concentration of the compound in a solvent usually has 0.0001 - 5.0 desirable % of the weight, and its 0.001 - 0.1 % of the weight is still more desirable. From this, if it is low concentration, even if the treatment effect of the light reflex layer 3 with a compound makes it high concentration more conversely than this rather than is enough, the remarkable improvement in an effect will not be found.

[0026] Dryness (volatilization) of a solvent can be performed by the spin drying method in a room temperature. Dryness can be promoted by heating of atmosphere, and dehumidification if needed. the front face of the light reflex layer 3 which consists of silver or a silver alloy by performing such processing -- general formula (I) It will be in the state where the dipyrindyl system compound shown or the phenanthroline system compound shown by the general formula (II) adhered, and the chemical stability of the light reflex layer 3 is markedly alike, and improves.

[0027] after carrying out surface treatment of the light reflex layer 3 by the above-mentioned method, in order that a protective layer 4 may raise abrasion resistance and corrosion resistance -- a monolayer -- or two or more layers are prepared As for this protective layer 4, it is desirable to consist of organic system matter which mixed various organic systems or inorganic fillers, and it is desirable to consist of matter which stiffened a radiation-curing type compound and its constituent according to radiation, such as an electron ray and ultraviolet rays, especially. The thickness of a protective layer is usually 0.1-100 in total. mum It is a grade and a spin coat, a gravure application, a spray coat, a roll coat, etc. can be formed by the usual method.

[0028] In the write once optical disk of composition of having mentioned above, by irradiating the light beam for record from a substrate 1 side, the optical property of the organic-coloring-matter record layer 2 is changed, and an information signal is recorded. On the other hand, at the time of reproduction, it is weaker than the light beam for record, and the light beam for reproduction from which the optical property of the organic-coloring-matter record layer 2 does not change and which is a grade is irradiated from a substrate 1 side, and the recorded information signal is read based on the reflected light. Although this reflected light is decreased in the organic-coloring-matter record layer 2, the light reflex layer 3 using silver or the silver alloy has a reflection factor of the same grade as gold, and can obtain the reflected light of the intensity which is satisfactory practically.

[0029] Furthermore, since surface treatment mentioned above has been performed to the light reflex layer 3, conventionally, the reliability and endurance made into the fault of the light reflex layer using the alloy which makes silver or silver a principal component are improved, and reliability and endurance equivalent to the optical disk which used gold for the light reflex layer are shown. An error incidence rate seems not to become remarkably large by this, even when an optical disk is saved under the degree of high-humidity/temperature for a long period of time.

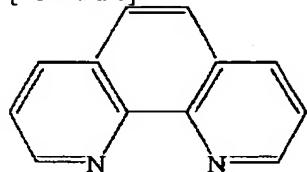
[0030] In addition, this invention is applicable to various optical recording media, such as an only for [reproduction] type besides the added type optical recording medium of a postscript mentioned above, and a rewritten type. In the case of an only for [reproduction] type optical recording medium, what has a protective layer, a glue line, the 2nd substrate, etc. other than the substrate and light reflex layer which were mentioned above can be considered, and when it is a rewritten type optical recording medium, what has layers other than the substrate and light reflex layer which were mentioned above, such as a dielectric layer, a phase-change type record layer, a protective layer, a glue line, and the 2nd substrate, can be considered. Moreover, what has layers other than the substrate and light reflex layer using the MAG which were rewritten and were mentioned above in the case of mold optical recording media (magneto-optic disk etc.), such as an interference layer, a reproduction layer, a nonmagnetic interlayer, a magnetic record layer, a layer write-in [magnetic], and a protective layer, can be considered.

[0031] [Example] -- an example is given and explained in order to show the effect of this invention concretely below (Example 1) As a sample, they are the diameter of 120mm, and 1.2mm of board thickness. The write once optical disk which has a cyanine system organic coloring matter in an organic-coloring-matter record layer, and has silver in a light reflex layer was produced using the polycarbonate substrate which has a spiral guide rail.

[0032] First, after having dissolved the cyanine dye in the organic solvent, filtering with the filter and removing an impurity, it applied on the substrate by the spin coater (Able, Inc. make), and the organic-coloring-matter record layer was formed. Then, it is 100nm of thickness by DC magnetron-sputtering equipment after heat-treating in oven and removing a solvent completely. The silver light reflex layer was formed.

[0033] Next, the following structure expression [0034]

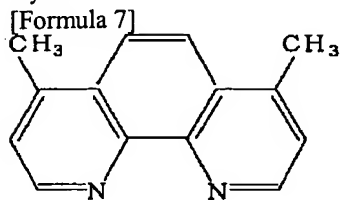
[Formula 6]



[0035] It is come out and expressed. 1 and 1 of 10-phenanthroline hydrate was dissolved in ethanol, the solution of 0.01% of the weight of concentration was produced, and it applied on the silver light reflex film by the spin coat method. Then, spin dryness was performed for 10 seconds. And on the light reflex film of the silver which performed surface treatment, applied the ultraviolet-rays hardening type resin by the spin coat method, it was made to harden by UV irradiation, and the protective layer was formed. the thickness after hardening of a protective layer -- 5 micrometers it was .

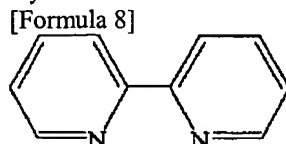
[0036] (Example 2) The sample was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer by silver and the titanium alloy (titanium 10 atom %).

(Example 3) It is the following structure expression [0037] about the compound used for the surface treatment of a light reflex layer.



[0038] The sample was produced like the example 1 except having come out and having made it 4 expressed, the 7-dimethyl -1, and 10-phenanthroline.

(Example 4) It is the following structure expression [0039] about the compound used for the surface treatment of a light reflex layer.

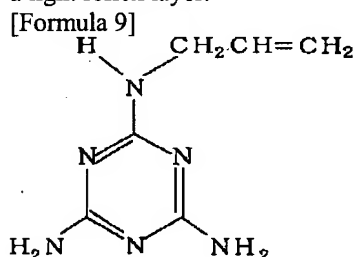


[0040] It is come out and expressed. The sample was produced like the example 1 except having made it the 2 and 2'-dipyridyl.

(Example 5) The optical disk (CD-ROM) only for reproduction was produced like the example 1 using the polycarbonate substrate in which the pit (irregularity) corresponding to the data for for 74 minutes is beforehand formed as a substrate except not preparing an organic-coloring-matter record layer.

[0041] (Example 1 of comparison) The sample was produced like the example 2 except having not performed surface treatment of a light reflex layer.

(Example 2 of comparison) It is the following structure expression [0042] about the compound used for the surface treatment of a light reflex layer.



[0043] It came out, and was made the triazine amine system compound expressed, 0.02% of the weight of the solution was produced, using water as a solvent, and the sample was produced like the example 1 except having processed the light reflex layer front face by the spin coat method.

(Example 3 of comparison) The sample was produced like the example 5 except having not performed surface treatment of a light reflex layer.

[0044] (Example 1 of reference) The sample was produced like the example 1 of comparison except having formed the light reflex layer with gold. Data were recorded on each sample other than example [which was acquired as mentioned above] 5 and example of comparison 3. With CD lighting software, data were transmitted and changed from the host computer, and the EFM signal for 74 minutes was recorded by CD recorder (CDW-900made from SONY E). In addition, 780nm and the degree NA of opening of an optical lens of the wavelength of the semiconductor laser used for the pickup for record of CD recorder are 0.50.

[0045] Next, the maximum of a block error rate was measured with the signal evaluation machine for CD about all samples. 780nm and the degree NA of opening of an optical lens of the wavelength of the semiconductor laser used for the pickup for read of the signal evaluation machine for CD are 0.45. First, the maximum of an early block error rate was measured, and after that, after leaving each sample for 1000 hours under the condition of the degree of high-humidity/temperature (80 degrees C, 85%RH) and further usually leaving it under environment one whole day and night, maximum of a block error rate was measured again. A result is shown in Table 1.

[0046]

[Table 1]

	反射膜	表面処理剤	最大ブロックエラーレート (C/S)	
			試験前	試験後
実施例 1	銀	1, 10-フェナントロリン	25	28
実施例 2	銀・チタン合金 (9:1)	1, 10-フェナントロリン	20	21
実施例 3	銀	4, 7-ジメチル- 1, 10-フェナントロリン	32	38
実施例 4	銀	2, 2'-ジピリジル	22	27
実施例 5	銀	1, 10-フェナントロリン	21	25
比較例 1	銀	なし	21	264
比較例 2	銀	トリアジン系 化合物	28	105
比較例 3	銀	なし	26	248
参考例 1	金	なし	24	28

[0047] With the sample of this invention of an example 1 - an example 5, most maximums of a block error rate are not changing before and after a high-humidity/temperature examination. This is a result equivalent to the sample which has the reflecting layer formed with the gold of the example 1 of reference. On the other hand, in the example 1 of comparison and the example 3 of comparison which did not perform surface treatment to a silver light reflex layer, the maximum of the block error rate after a high-humidity/temperature examination is about 10 times before an examination.

[0048] Moreover, in the example 2 of comparison which performed surface treatment in the silver light reflex layer with a different compound from this invention, although it was small when compared with the example 1 of comparison, or the example 3 of comparison, the maximum of the block error rate after a high-humidity/temperature examination increased to about 4 times too. It became clear from the above result that the optical recording medium of this invention has a high reflection factor and high endurance.

[0049]

[Effect of the Invention] According to invention concerning the claim 1 and claim 2 which were mentioned above, the chemical stability of the light reflex layer which consists of an alloy which makes silver or silver a principal component improves, and it is effective in the ability to offer cheaply the optical recording medium which has a high reflection factor, the outstanding reliability, and endurance.

[0050] Moreover, according to invention concerning a claim 3, the light reflex layer of the alloy which makes a principal component the silver or silver which has sufficient high reflection factor to compensate attenuation of the light beam by the organic-coloring-matter record layer, and the outstanding reliability and outstanding endurance is obtained, and it is effective in the ability to offer cheaply a highly efficient added-a postscript type optical recording medium.

[Translation done.]